Beiträge zum Nachweis und zur Kenntnis des Erdnußöles ❀❀❀❀❀

Dr. ing. Friedrich Franz.

Beiträge zum Nachweis und zur Kenntnis des Erdnußöles

Von der Königl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften (Doktor-
... Ingenieurs) genehmigte Dissertation ...

ACAD
LUGDBAT
BIBL

Vorgelegt von
Friedrich Franz, Diplom-Ingenieur
aus HOF.

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1909.

1910
Graphische Kunstanstalt Theodor Beyer, Dresden-A. 14

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0060

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner im gärungs-chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner, für das wohlwollende Interesse, welches er meinen Studien und dieser Arbeit stets entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I.

Zum Nachweis des Erdnußöles.

Über den Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl.

Das Erdnußöl wird aus dem Samen der zu der Familie der Leguminosen gehörigen Erdnußpflanze (Arachis hypogaea) gewonnen. Es gehört zu den nicht trocknenden Ölen. Die Öle erster Pressung besitzen einen angenehmen Geschmack und werden als Speiseöle verwendet, namentlich mit Sesamölen verschnitten; auch dienen sie in ausgedehntem Maße zur Verfälschung von Olivenölen. Die in der Ölanalyse üblichen Konstanten wie Jodzahl, Verseifungszahl usw. liegen für Olivenöl und Erdnußöl ziemlich nahe beisammen und genügen nicht, um Verfälschungen von Olivenöl mit Erdnußöl nachzuweisen. Auch sind für das Erdnußöl keine so spezifischen Farbenreaktionen bekannt, wie für Sesamöl und Baumwollsamenöl, sodaß zum Nachweis desselben besondere Methoden erforderlich sind. Da der Marktpreis für Olivenöl etwa das Eineinhalbfache von dem des Erdnußöles beträgt, so ist eine Verfälschung von Olivenöl mit Erdnußöl auch in kleinem Maßstabe noch lohnend. Auch für die Zollbehörde ist es von Bedeutung, einen Zusatz von Erdnußöl nachzuweisen, da reine Olivenöle einen ermäßigten Zollsatz genießen.

Es war daher von Interesse, festzustellen, bis zu welchem Prozentsatze herab Erdnußöl im Olivenöl nach der zollamtlichen Prüfungsmethode noch nachweisbar wäre. Ein 5% Erdnußöl enthaltendes Olivenöl wurde nach dieser Methode untersucht.

Zur Prüfung auf Erdnußöl wird das Olivenöl (10g) verseift und aus der erhaltenen Seife werden die Fettsäuren durch Salzsäure abgeschieden. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden darauf in Branntwein mit einem Weingeistgehalte von 90 Gewichtsteilen in 100 wieder gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Äther behandelt und das hinterbleibende, in Äther nicht lösliche Gemisch der Bleisalze durch Salzsäure zerlegt. Durch wiederholtes Umkristallisieren der so erhaltenen Säuren aus heißem Weingeiste wird die zuerst sich abscheidende Arachinsäure gewonnen und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Reine Arachinsäure schmilzt bei 75° C.

Nach dieser Vorschrift wurde verfahren. Die Lösung der festen Fettsäuren in 90 G. % Alkohol begann sich erst bei 14° C. zu trüben. Bei längerem Stehen bei 13° C. schied sich ein Niederschlag aus, der abfiltriert wurde und auf dem Filter mit 5 ccm 90 G. % Alkohol gewaschen wurde. Der Schmelzpunkt des Nieder-

schlages war 68,5 – 69° C., nach einmaligem Umkristallisieren aus 90 G. % Alkohol ergab sich abermals ein Schmelzpunkt von 68,5 – 69° C. Die zurückgebliebene Menge war zu gering, um weiter umkristallisiert werden zu können.

Für die Anwesenheit von Erdnußöl ist aber erst dann der Nachweis erbracht, wenn der Schmelzpunkt des Arachin-Lignocerinsäuregemisches über 71° C. liegt.

Nach dieser Methode gelang es also nicht, eine Verfälschung mit 5% Erdnußöl im Olivenöl nachzuweisen. Nach den später gemachten Erfahrungen erscheint es wahrscheinlich, daß die Methode deshalb versagte, weil genaue Ausführungsbestimmungen fehlen. Es wurden nun die in der einschlägigen Literatur angegebenen Verfahren für den Nachweis von Erdnußöl zusammengestellt. Die Anzahl dieser Verfahren ist ziemlich beträchtlich. In erster Linie war es das Ziel der Arbeit, zu prüfen, nach welcher von diesen Methoden am raschesten und sichersten noch ein Zusatz von 5% Erdnußöl im Olivenöl festgestellt werden konnte.

Alle Verfahren, die zum Nachweis von Erdnußöl dienen, gründen sich auf die Schwerlöslichkeit der in diesem Öle enthaltenen hochmolekularen gesättigten Fettsäuren, der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und der Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ bezw. ihrer normalen oder sauren Kalisalze.

Bei dem quantitativen Nachweis sucht man dieses Säuregemisch in möglichst reiner Form zu isolieren, bei den qualitativen Verfahren wird vor allem darauf hingearbeitet, dieses Säuregemisch oder deren Kalisalze als unlösliche Ausscheidung zu bekommen.

Bei den quantitativen Verfahren wird hauptsächlich die sogenannte Bleisalz-Äther-Methode benützt. Diese ermöglicht eine, wenn auch nicht quantitative, so doch annähernde Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen, indem die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren in Äther sehr leicht, die der festen Fettsäuren hingegen sehr schwer löslich sind. Aus den ungelösten Bleisalzen können mittels Säuren die Fettsäuren freigemacht werden. In dem erhaltenen Fettsäuregemisch, das neben geringen Beimengungen von flüssigen Fettsäuren hauptsächlich aus festen Fettsäuren besteht, wird durch Auswaschen und Umkristallisieren mit Alkohol von bestimmter Temperatur und Konzentration eine Anreicherung des Arachin-Lignocerinsäuregemisches gegenüber den sie begleitenden Säuren (hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure) erzielt. Als Kriterium für die Reinheit des Säuregemisches dient der Schmelzpunkt, der mindestens 71° C. betragen muß.

Bei anderen quantitativen Verfahren wird, ohne diese Trennung mittels der Bleisalzäthermethode vorzunehmen, aus der Gesamtmenge der Kaliseifen (bezw. sauren Seifen) oder aus den abgeschiedenen Fettsäuren durch Auswaschen und Umkristallisieren mit Alkohol das hochschmelzende Säuregemisch abgeschieden.

Im folgenden sind die für den Nachweis von Erdnußöl angegebenen Methoden nach dem Prinzip geordnet zusammengestellt.

Übersicht über die Methoden zum Nachweis von Erdnußöl.

I. Mittels der Bleisalz-Äther-Methode.

a) Herstellung der Bleisalze mit vorhergehender Abscheidung der Gesamtfettsäuren.

α) Fällung mit wässeriger Bleiacetatlösung.

1. Probe nach Renard.
2. Modifizierte Renard'sche Probe nach De Negri und Fabris.

β) Füllung mit alkoholischer Bleiacetatlösung.
Kreis'sche Methode.

b) Herstellung der Bleisalze ohne vorhergehende Abscheidung der Gesamtfettsäuren.
Verfahren nach Tortelli und Ruggeri.

II. Durch Kristallisation der fettsauren oder sauren fettsauren Kalisalze, bezw. der freien Fettsäuren.

a) Kristallisation der fettsauren Salze.

1. Verfahren nach Bohrisch.
2. „ „ Holde.
3. „ „ Blarez.
4. „ „ Jean.

b) Kristallisation der sauren fettsauren Salze.
Verfahren nach Perrin.

c) Kristallisation der Fettsäuren.
Verfahren nach Bellier.

Es wurde nun zunächst, um einen Vergleich bezüglich der Genauigkeit und Bequemlichkeit in der Ausführung zu bekommen, ein reines Erdnußöl auf den Gehalt an Arachin- und Lignocerinsäure geprüft und zwar nach den Methoden von Tortelli und Ruggeri, Bellier und Perrin.

Bestimmung des Gehaltes an Arachin- und Lignocerinsäure in einem Erdnußöl.

Ein garantiert reines Erdnußöl der Mannheimer Ölfabriken wurde zur Untersuchung verwendet. Dasselbe war vollkommen klar, schwach gelblich gefärbt und besaß den für Erdnußöl charakteristischen Geruch. Die Verseifungszahl (Anzahl der Milligramm Kalihydrat, die zur Verseifung von 1 g Öl notwendig sind) wurde zu 189,5; die Jodzahl (Anzahl der Prozente Jod, die das Öl aufzunehmen vermag) nach Hübl zu 83,5 ermittelt. Bei diesen beiden Bestimmungen wurden die Angaben befolgt, die in Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, V. Aufl. Seite 128 ff. bezw. Seite 147 ff. hierfür angegeben sind.

Prüfung nach Tortelli und Ruggeri.

(Gaz. chim. ital. 1898. II. 1.)

20 g Öl werden in einem Kolben von etwa 250 ccm mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge unter Anwendung eines 70 cm langen Kühlrohres auf einem siedenden Wasserbade verseift, dann gibt man 3 Tropfen Phenolphtalein hinzu und neutralisiert mit 10 %iger Essigsäure. Die Seifenlösung gießt man in einem dünnen Strahle in 200 ccm 10 %iger Bleiacetatlösung und 100 ccm Wasser (weithalsiger Erlenmeyer), indem man fortwährend gut umschüttelt und an der Wasserleitung abkühlt; nach 10 Minuten setzt sich die Bleiseife ab; die Flüssigkeit wird klar. Diese gießt man ab und wäscht dreimal hintereinander mit je 200 ccm heißem Wasser (70–80° C.) und kühlt jedesmal wieder ab. Die wenigen, an den Bleiseifen haftenden Wassertropfen tupft man mit Filtrierpapier ab und gibt zu der Seife 220 ccm frisch destillierten Äther, mit welchem man unter Umschütteln den größten Teil der an der Wandung haftenden Seifen entfernen kann. Darauf erwärmt man 20 Minuten lang unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler und kühlt den Kolben etwa eine halbe Stunde lang an der Wasserleitung ab; dekantiert die Ätherlösung sorgfältig ab; wiederholt die Erwärmung mit 100 ccm Äther und kühlt abermals in obiger Weise ab. Darauf dekantiert man die Ätherlösung durch dasselbe Filter; bringt schließlich den ganzen Rückstand auf das Filter und wäscht mit Äther solange aus, bis das Filtrat keinen merklichen Rückstand mehr hinterläßt.

Alsdann durchbohrt man das auf einen Scheidetrichter gesetzte Filter und spült seinen Inhalt mit etwa 220 ccm Äther in den Scheidetrichter. Darauf setzt man 150 ccm 20 %ige Salzsäure hinzu, schüttelt stark durch, läßt absitzen und die Salzsäure mit dem abgeschiedenen Bleichlorid abfließen. Die ätherische Lösung

schüttelt man noch zweimal mit je 150 ccm Wasser, filtriert sie durch ein kleines Filter in einen Erlenmeyerkolben, wäscht mit kleinen Mengen Äther nach und destilliert alsdann den Äther ab. Der Rückstand, der aus den gesättigten Fettsäuren des Öles besteht, wird unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure mit 100 ccm 90%igen Alkohols unter Verwendung eines Glasrohres als Rückflußkühler auf dem Wasserbade bis ungefähr 60° erwärmt; bis völlige Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich alsdann bei Gegenwart von Arachisöl zunächst sehr feine Nadeln von Lignocerinsäure und darauf perlmutterglänzende Blättchen von Arachinsäure ab.

Nach drei Stunden Stehen bei 15–20° sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wobei man die durchfiltrierte Flüssigkeit dazu verwendet, um den gesamten Niederschlag auf das Filter zu bringen. Filter mit Niederschlag wäscht man 3 mal mit je 10 ccm 90 V.%igen und dann mehrmals mit 70 V.%igen Alkohol aus.

Den Rückstand löst man mit siedendem absoluten Alkohol vom Filter in einen Erlenmeyerkolben, destilliert den Alkohol ab und löst den Rückstand wiederum in 100 ccm 90 V.%igen Alkohol; darauf verfährt man in genau der gleichen Weise wie vorher. Schließlich löst man die Fettsäuren in absolutem Alkohol, verdunstet den Alkohol, trocknet den Rückstand 1 Stunde lang bei 100° und wägt ihn. Hierauf wird der Schmelzpunkt der Fettsäuren im Kapillarrohr bestimmt, der in der Regel bei 74–75,5° gefunden wird.

Behufs Berechnung des Gehaltes an Erdnußöl in einem Ölgemisch ist zu berücksichtigen, daß die Erdnußöle 4,30–5,40%, im Mittel etwa 4,8 des wie vorstehend gewonnenen Fettsäuregemisches (Arachinsäure + Lignocerinsäure) enthalten und daß die Löslichkeit des letzteren in 90%igen Alkohol (in 70%igen Alkohol ist es unlöslich) die folgende ist:

Menge des Fettsäuregemisches	100 ccm 90%iger Alkohol lösen bei		
Schmelzpunkt 74–75,5	15	17,5	20°
bis 0,11 g	0,033	0,040	0,045
0,17–0,47	0,050	0,060	0,070
0,50–2,70	0,070	0,080	0,090

Man erhält daher die Gesamtmenge des in dem angewendeten 20 g Öl enthaltenen Gemisches von Arachin- und Lignocerinsäure, indem man zu der gefundenen Fettsäuremenge die Korrektur für die in den verwendeten 90%igen Alkohol in Lösung gebliebenen Fettsäuremengen hinzuaddiert und durch 0,048 dividiert.

Diese Methode wurde genau durchgeführt. Sie ergab folgendes Resultat:

Verseiftes Öl: 20 g

Gewogenes Arachin-Lignocerinsäuregemisch } 0,7785 g Sm. P. 74,5–75

Korrektur für 200 ccm 90%igen Alkohol bei 17,5° C. } 0,160 g

Zusammen 0,9385 g = 4,69 %.

Methode Bellier (quantitativ).

(An. Chim. anal. 1899. IV. 4. 4—9).

5 g Öl werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Kalilauge (85 g KoH in 1 Liter Alkohol) verseift, mit Essigsäure genau neutralisiert und rasch abgekühlt. Nach einer Stunde bringt man den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und wäscht mit einem 1 V.% Salzsäure enthaltenden 70%igen Alkohol, der nicht kälter als 16 und nicht wärmer als 20° sein darf, solange, bis das Filtrat mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Dieser Niederschlag wird zwecks Reinigung in 25—50 ccm heißem 93%igen Alkohol gelöst. Darauf verdünnt man den Alkohol auf 70%, stellt die Lösung in Wasser von 20° 1 Stunde lang und filtriert, wäscht mit Alkohol wie oben zuletzt ohne Salzsäure und trocknet bei 100°.

Das Gewicht der so isolierten Fettsäuren mit 23.81 multipliziert gibt den Gehalt an Erdnußöl.

Diesen Angaben entsprechend wurde das Erdnußöl untersucht. Beim Auswaschen mit 70%igen Alkohol bei 17—18° C. zeigte sich, daß anfangs das Filtrat mit Wasser eine sehr starke Trübung gab, die bei längerem Auswaschen zwar schwächer wurde und in geringem Maße auch bei weiterem Auswaschen bestehen blieb.

Das Ergebnis der Prüfung war folgendes:

Erdnußöl angewendet: 5 g
Daraus abgeschiedenes Säuregemisch 0,0198 g = 3,96 %
Der Schmelzpunkt des Säuregemisches betrug 72° C.

Methode Perrin.

(Mon. scient. 1901. 15. 320.)

Zur Gewinnung des Säuregemisches bedient man sich der sauren Kalisalze.

Das Öl wird verseift, die Fettsäuren abgeschieden und in Alkohol von 90 V. % gelöst. Man teilt die Lösung in zwei gleiche Teile, titriert die eine Hälfte in der Hitze mit Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator und fügt die andere Hälfte der Lösung hinzu.

Beim Abkühlen auf 40° scheidet sich die Seife kristallinisch ab; nach einigem Stehen bringt man den Niederschlag auf ein gehärtetes Filter, saugt ihn ab, löst ihn in heißem Alkohol von 90 V. %, läßt abkühlen und filtriert alsdann den entstehenden Niederschlag auf's neue ab. Man zerlegt hierauf die Seife mit Salzsäure, wäscht die Fettsäuren mit Wasser und dann mit Alkohol von 70 V. %, um die Stearin- und die Palmitinsäure zu entfernen. Das verbleibende Fettsäuregemisch schmilzt gegen 72°.

Auch hier wurde beim Auswaschen mit 70 V. % Alkohol beobachtet, daß das zurückbleibende Säuregemisch bei Zimmertemperatur (17—18° C.) nicht vollkommen unlöslich ist.

Das Ergebnis der Prüfung war folgendes:

Erdnußöl angewendet:	10 g
Daraus abgeschiedenes Säuregemisch:	0,0348 g
entsprechend:	3,48 %
Schmelzpunkt des Säuregemisches:	72,5 ° C.

Die Prüfung ein- und desselben Erdnußöles auf seinen Gehalt an Arachin- und Lignocerinsäure nach 3 verschiedenen Methoden vorgenommen ergab also folgendes Resultat:

	Isoliertes Säuregemisch	Schmelzpunkt
Nach Tortelli und Ruggeri	4,69 %	75°
„ Bellier	3,96	72
„ Perrin	3,48	72,5

Aus dem oben verwendeten Erdnußöle und einem reinen Olivenöle wurde ein 5% Erdnußöl enthaltendes Gemisch hergestellt und geprüft, mit welcher Methode diese geringe Beimengung von Erdnußöl am besten nachgewiesen werden konnte.

Prüfung eines 5 % Erdnußöl enthaltenden Olivenöles.

Prüfung des Ölgemisches nach Methoden, die auf der Bleisalzäthermethode beruhen.

In erster Linie kamen die Verfahren in Betracht, die auf der Bleisalzäthermethode beruhen.

Die Prüfung nach De Nagri und Fabris, die mit der zollamtlichen Methode übereinstimmt, war bereits anfangs ohne Erfolg angewendet worden. Das Renard'sche Verfahren unterscheidet sich von dem von De Nagri und Fabris nur dadurch, daß letzteres in Einzelheiten genauer ausgearbeitet ist. Es war also nicht notwendig, das erstere weiter nachzuprüfen. Von den anderen hierhergehörigen Verfahren kamen also nur noch das genau ausgearbeitete von Tortelli und Ruggeri, sowie das von Kreis in Betracht.

Verfahren nach Tortelli und Ruggeri.

Es wurde genau wie oben angegeben gearbeitet. Beim erstmaligen Umkristallisieren aus 100 ccm 90 %igen Alkohol fiel bei 15° (nach Vorschrift 15–20°) ein schwacher Niederschlag aus, der viel zu gering war, um, wie in der Vorschrift angegeben, aus 100 ccm 90 %igen Alkohol umkristallisiert werden zu können. Der Schmelzpunkt des Niederschlags betrug 67,5°. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus 90 V. %igen Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 72°. Die zurückgebliebene Menge genügte gerade noch zur Bestimmung des Schmelzpunktes.

Es konnte also nach dieser Methode eben noch ein qualitativer Nachweis von Erdnußöl erbracht werden, allerdings nur dadurch, daß nicht mit den angegebenen großen Mengen 90 V. %igen Alkohols umkristallisiert wurde, sondern nur mit einigen Kubikzentimetern.

Methode Kreis.

(Chem. Zeit. 1895. 19. 451.)

20 g Öl werden durch Kochen mit 10 ccm Natronlauge von 40 % und 50 ccm Alkohol von 90 V. % verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols werden die Fettsäuren durch Salzsäure abgeschieden und einmal mit heißem Wasser gewaschen, in 300 ccm Äther gelöst und bei Zimmertemperatur allmählich mit 150 ccm einer Lösung von 15 g Bleizucker in 150 ccm Alkohol (90 V. %) versetzt. Der nach einigen Stunden sich gut absetzende Niederschlag besteht fast nur aus Bleisalzen der festen Fettsäuren, er läßt sich mit Leichtigkeit absaugen und ist nach einmaligem Waschen mit Äther ölsäurefrei. Der Rückstand wird mit 250 ccm 5 %iger Salzsäure gekocht bis die Fettsäuren als klares Öl auf der Oberfläche

schwimmen. (Was nach höchstens $^1/_2$ Stunde Kochen der Fall sein wird.) Darauf wird zur Entfernung des Chlorbleis die Säure 2—3 mal durch heißes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten trocknet man die Fettsäuren durch Pressen zwischen Filtrierpapier und löst sie unter gelindem Erwärmen in 100 ccm Alkohol von 90 V. %. Die Lösung wird hierauf in Wasser von 15° C. gestellt.

Bei Anwesenheit von nur 5% Arachisöl entsteht ein kristallinischer Niederschlag, sobald die Lösung die Temperatur des Kühlwassers angenommen hat. Zur quantitativen Bestimmung wird der Niederschlag abgesaugt (gehärtetes Filter), vom Filter geschabt und auf einem tarierten Uhrglase getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Säure mit 110 multipliziert gibt annähernd den Gehalt an Erdnußöl.

Um sicher zu sein, daß die abgewogene Substanz wirklich Arachinsäure enthalte, muß dieselbe nach der Wägung einmal, vielleicht auch zweimal aus 90%igem Alkohol umkristallisiert werden, wodurch der Schmelzpunkt auf 74—75° steigt.

Genau nach dieser Vorschrift wurde gearbeitet. Die Bleisalze der festen Fettsäuren bildeten einen weißen, kristallinischen, sich gut absetzenden Niederschlag, der sich leicht abnutschen ließ. Die von De Negri und Fabris gemachte Beobachtung, daß die Zersetzung der Bleisalze durch Kochen mit Säure nur schwer vollständig werde und daß die Fettsäuren nicht immer leicht von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen seien, kann Kreis nicht bestätigen; beides ist ihm anstandslos gelungen. In unserem Falle war nach 25 Minuten Kochen die Zerlegung der Bleiseifen noch sehr unvollständig; ein paar Minuten später aber trat rasch vollständige Zersetzung ein. Die geschmolzenen Fettsäuren schwammen oben auf, während das abgeschiedene Bleichlorid zum geringen Teile an der Oberfläche schwamm, der Hauptsache nach aber sich am Boden absetzte. Durch dreimaliges Waschen mit je 150 ccm heißem Wasser gelang es, das Chlorblei vollständig zu entfernen.

Beim Umkristallisieren aus 100 ccm 90%igem Alkohol bei 15° entstand ein geringer flockiger Niederschlag. Die Menge desselben betrug 0,0098 g. Daraus würde sich ein Prozentgehalt an Erdnußöl von 1,1% berechnen. Der Schmelzpunkt des Gemisches betrug 69°. Die geringe Menge Fettsäure genügte gerade noch, um zweimal aus 90%igem Alkohol umkristallisiert werden zu können, wodurch der Schmelzpunkt auf 71,5° stieg.

Prüfung des Ölgemisches nach Verfahren, bei welchen ohne die Bleisalzäthermethode gearbeitet wird.

Nachweis von Erdnußöl nach Bohrisch.

(Chem. Zeit. 1904. 1106.)

20 g Öl werden mit 250 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge dreiviertel Stunden lang verseift; mit konzentrierter Salzsäure und Phenolphtalein genau neutralisiert und die gesamte Flüssigkeit durch den Heißwassertrichter von Chlorkalium abfiltriert. Ohne auszuwaschen stellt man das Filtrat bei 10° hin und beobachtet nun, wie sich bei Gegenwart von Erdnußöl ziemlich viel bis massenhaft sternförmige Kristalle absetzen; während bei Olivenöl sich nur ganz vereinzelte Chlorkaliumkristalle abscheiden.

Die auf dem Filter gesammelten Kristalle werden mit 100 ccm abs. Alkohol unter Erwärmen behandelt und im Heißwassertrichter von ungelöstem Chlorkalium abfiltriert. Das Filtrat läßt man zur Kristallisation bei 15° stehen, filtriert und spritzt die Kriställchen vom Filter in ein Schälchen, in dem man sie nach Zugabe von 20 Tropfen Salzsäure erwärmt. Die abgeschiedene Arachinsäure wird im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, durch ein trockenes Filter gegossen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels übrig bleibende Rückstand aus 100 ccm 90%igen heißen Alkohol umkristallisiert.

Diesen Angaben entsprechend wurde gearbeitet.

Aus der Seifenlösung kristallisierte bei 10° ein ganz geringer fein kristallinischer Niederschlag, der sich am Boden absetzte. Mittels der Lupe konnte man deutlich die kubischen Formen der Chlorkaliumkristalle erkennen. Sternförmige Kristalle, wie sie bei der Gegenwart von Erdnußöl sich zeigen sollten, konnten weder mittels der Lupe noch mittels des Mikroskops neben den Chlorkaliumkristallen entdeckt werden. Der geringe Niederschlag wurde zur weiteren vorschriftsmäßigen Prüfung abfiltriert und mit 100 ccm abs. Alkohol ausgelaugt. Aus der Lösung schieden sich bei längerem Stehen bei 15° eine ganz minimale Menge von Kriställchen ab. Unter dem Mikroskop zeigte auch diese Ausscheidung ausschließlich die charakteristischen Kristalle des Chlorkaliums.

Nachweis von Erdnußöl nach Holde.

(Holde, Unters. der Schmiermittel 1897. 158.)

Diese Methode ist nur zum Nachweis größerer Beimengungen angegeben. Sie dient als einfache Vorprobe, die Verfälschungen von über 10% anzeigt. Der Vollständigkeit halber sei sie auch hier angeführt.

0,65 ccm Öl werden mit 15 ccm alkoholischer Kalilauge (33 g KoH in 1 Liter 90%igen Alkohol) 2 Minuten gekocht; der verdampfte Alkohol wird durch neuen ersetzt. Bei Gegenwart von viel Erdnußöl wird die Seifenlösung bei 19–20° breiig bis gallertartig fest. Zusätze von 10–15% Erdnußöl verraten sich im Olivenöl nach 1/4 Stunde Stehen durch flockige Niederschläge in der alkoholischen Seifenlösung.

Nachweis von Erdnußöl nach Blarez.

(Rép. de Pharm. 1897. 446.)

1 ccm des zu untersuchenden Öles wird durch 15 ccm 5%ige alkoholische Kalilauge durch 20 Minuten langes Kochen verseift, nach dem Abkühlen verwandelt sich reines Erdnußöl in eine feste Seife, während reines Olivenöl flüssig bleibt. Gemische beider Öle geben nach dem Verseifen mehr oder minder große Mengen einer festen Seife. Dieser Absatz beträgt bei einem Gehalte von 50% Erdnußöl in einem Olivenöl nach 24 Stunden ca. 4/5 des Gesamtvolumens, bei 25% ca. 2/5, bei 10% ca. 1/5. Zusätze unter 5% geben nach 3–4 Tagen noch geringe Absätze, welche jedoch über 10° flüssig werden. Diese Methode wurde nicht ausgeführt. Nach den später gemachten Erfahrungen ist sie für geringe Beimengungen von Erdnußöl nur verwendbar, wenn ganz bestimmte Temperaturverhältnisse eingehalten werden.

Nachweis von Erdnußöl nach Jean.

(Les Corps gras. ind. 1898. 24. 353.)

10 g Öl werden verseift, die Seife wird in 100 ccm Alkohol von 96%, der bei 12° mit arachinsaurem Kali gesättigt wurde, gelöst. Nach 12 Stunden Stehen bei 15° wird filtriert und der Rückstand in gleicher Weise mit 100 ccm desselben Alkohols behandelt. Setzt sich wieder ein Niederschlag ab, so wird er filtriert und das Arachin-Lignocerinsäuregemisch durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt; dieses mit Petroläther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers gewogen. Der Schmelzpunkt des Säuregemisches ist mindestens 72°.

Da nähere Angaben über die Art, wie die Verseifung durchgeführt wird, nicht gemacht sind, dieser Umstand aber von wesentlichem Einfluß auf das Ergebnis der Prüfung ist, bes. bei geringen Beimengungen, wurde diese Methode nicht ausgeführt.

Methode Perrin.

Das Verfahren wurde wie oben angeben ausgeführt. Es wurden 20 g des Ölgemisches zur Verseifung angewendet. Wieder wurde mit 70%igem Alkohol solange gewaschen, bis nur noch eine geringe aber ziemlich konstant bleibende Trübung beim Vermischen des Filtrats mit Wasser entstand. Die gewogene Menge Säuregemisch betrug 0,0205 g und hatte einen Schmelzpunkt von 71–71,5°.

Methode Bellier (quantitativ).

Die Prüfung geschah wie oben angegeben. Wie schon bei den früher ausgeführten Versuchen beobachtet wurde, zeigte sich auch diesmal wieder, daß der übrig bleibende Rückstand, der die hochschmelzenden Fettsäuren enthält, in Alkohol von 70 V. % bei 17 – 20° nicht vollkommen unlöslich ist. Es wurde daher nur solange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Wasser nur noch eine geringe, annähernd gleichbleibende Trübung gab. Der bei der zweiten Kristallisation aus 70 %igem Alkohol bleibende Rückstand war schon sehr gering. Er wurde vorsichtig mit einigen Kubikzentimetern 70 %igen Alkohol ausgewaschen. Der Schmelzpunkt betrug 70°. Die geringe Menge reichte gerade noch aus zu einer einmaligen Umkristallisation aus 90 %igem Alkohol, wodurch der Schmelzpunkt auf 72° erhöht wurde.

Methode Bellier (qualitativ).

(An. chim. anal. 1899. IV. 4. 4–9.)

1 ccm Öl wird mit 5 ccm einer alkoholischen Kalilauge mit 85 g KoH im Liter verseift. Nach erfolgter Verseifung kocht man die Lösung noch ca. 2 Minuten, neutralisiert mit verdünnter Essigsäure und kühlt das Gefäß durch Einstellen in Wasser von 17–19° ab. Nach kurzer Zeit entsteht ein deutlicher Niederschlag. Nimmt derselbe nicht mehr zu, so fügt man 50 ccm eines 70 %igen Alkohols hinzu, der 1 V. % Salzsäure enthält, schüttelt tüchtig und stellt die Mischung in die Kühlflüssigkeit. Sobald das Öl mehr als 10 % Arachisöl enthält, bildet sich ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag; enthält das Öl weniger als 10 % Arachisöl, so bildet sich nach 1½ Stunden auf dem Boden des Gefäßes eine wolkenartige Trübung. Reine Öle bleiben völlig klar. Einige tunesische Olivenöle, die besonders reich an festen Fettsäuren sind, sowie Kotton- und Sesamöl geben bei Zusatz des 70 %igen Alkohols ähnliche Trübungen. Zur Unterscheidung dieser Öle von dem Arachisöl erwärmt man bis zur vollständigen Lösung und kühlt hierauf wieder auf 17–19° ab. Bei Anwesenheit von Arachisöl tritt die Trübung wiederum auf, während in den beiden anderen Fällen die Lösung klar bleibt.

Genau nach diesen Angaben wurde verfahren. Zum Neutralisieren wurde eine Essigsäurelösung benützt, die durch Vermischen von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Wasser erhalten wurde. – Bei mehrstündigem Stehen in Wasser von 17° C. entstand nicht die geringste Trübung.

Dieselbe Methode, nur etwas abgeändert, gibt Mansfeld an. (Mansfeld, die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie einiger Gebrauchsgegenstände Leipzig und Wien 1905.)

Methode nach Mansfeld.

1 ccm Öl wird mit 5 ccm einer 8%igen Kalilauge 2 Minuten lang gekocht, dann mit 1,5 ccm einer verdünnten Essigsäure (1:3) versetzt, wodurch die Kalilauge genau neutralisiert wird und die Fettsäuren in Freiheit gesetzt werden. Nun wird unter der Wasserleitung abgekühlt, bis sich die Fettsäuren abscheiden. Diese werden mit 50 ccm 70%igen Alkohols gelöst und mit 0,5 ccm konz. Salzsäure versetzt, $^1/_2$ Stunde lang dann in ein Wasserbad von 16—19° gestellt.

Reines Olivenöl bleibt vollkommen klar, während bei Gegenwart von Erdnußöl eine Trübung eintritt und bei größeren Mengen sich ein flockiger Niederschlag abscheidet.

Auch nach dieser Methode wurde das Ölgemisch geprüft. Es entstand bei mehrstündigem Stehen in Wasser von 17° C. nicht die geringste Trübung. Es ließen sich also 5% Erdnußöl im Olivenöl nach dieser Methode nicht mehr nachweisen. Da sie aber sehr einfach ist, wurde versucht, sie für diesen Nachweis geeignet zu machen.

Außer dem schon benützten Ölgemisch (Mischung I) wurden aus garantiert reinen Oliven- und Erdnußölen 2 weitere Mischungen (Mischung II und III) mit wieder je 5% Erdnußöl hergestellt.

Diese letzten beiden wurden nun wieder genau nach der Vorschrift geprüft und zum Schluß in Wasser von 17—18° C. eingestellt. Mischung II gab eine geringe aber deutlich erkennbare Trübung nach etwa 1 Stunde, Mischung III dagegen blieb vollkommen klar. Die Mischung III wurde nochmals nach dieser Methode geprüft und zum Schluß in Wasser von ca. 17° C. eingestellt. Diesmal gab die Mischung eine geringe aber deutlich erkennbare Trübung nach etwa 1 Stunde. Die Mischung III gab demnach nach der Bellierschen Probe auf Erdnußöl geprüft einmal die Erdnußölreaktion, das andere Mal dagegen nicht. Das ist nur erklärlich, wenn in den beiden Fällen irgendwie verschiedene Bedingungen beim Auskristallisieren der Fettsäuren gegeben waren.

Da die angegebenen Mengen und Konzentrationsverhältnisse in beiden Fällen die gleichen waren, so konnte die Ursache nur in den Temperaturverhältnissen beim Auskristallisieren liegen. Entsprechend der Angabe: „Einstellen in Wasser von 17—19° bezw. 16—19°" wurde bei allen ausgeführten Versuchen in Wasser von ca. 17—18° bezw. 17° eingestellt. Wie sich zeigte, ist es jedoch notwendig, genau eine bestimmte Temperatur einzuhalten.

Es wurden Versuche gemacht, um festzustellen, bei welcher Temperatur in allen Fällen eine Trübung der Lösungen eintrat.

Mischung I, II und III wurden nach Vorschrift behandelt und in einen Raum von 16° in Wasser von 16° C. eingestellt. Nach ca. $^3/_4$ Stunden zeigte sich in allen drei Fällen eine geringe aber deutlich erkennbare Trübung, herrührend von kleinen Flocken, die in der Lösung schwammen. Die Temperatur der Lösung betrug 16°.

Bei weiterem Stehen bei denselben Temperaturverhältnissen trat keine merkliche Verstärkung der Trübung ein. Durch schwaches Erwärmen wurde nun die Trübung zum Verschwinden gebracht, und nachdem durch Einstellen in Wasser von 16° die Temperatur der Lösungen auf 18° ermäßigt war, in Wasser von 17° C. bei 17° Außentemperatur eingestellt.

Mischung II und III gaben nach ¾ Stunden eine Trübung, Mischung I dagegen nicht. Auch bei mehrstündigem Stehen bei der gleichen Temperatur blieb Mischung I vollkommen klar. – Die Temperatur der Lösungen betrug 17° C.

Mischung I wurde nun in Wasser von 16,5° eingestellt; nach ¾ Stunden trat auch hier Trübung ein. Die Probe zeigte eine Temperatur von 16,7°.

Diese einfache Probe schien demnach zum Nachweis von 5% Erdnußöl im Olivenöl geeignet. Es handelt sich zunächst darum, sie weiter auszuprobieren.

Die zu den Mischungen I, II und III verwendeten Olivenöle wurden zunächst auf ihr Verhalten bei der Ausführung dieser Probe untersucht. Zum Schluß wurde in Wasser von bestimmter Temperatur bei annähernd gleicher Außentemperatur eingestellt. Nach 2 Stunden Stehen bei 14° war in allen 3 Fällen eine Trübung nicht eingetreten; wohl aber trat eine solche bei allen 3 Proben nach ca. 2 Stunden Stehen bei 13° ein. Es wurde nun wieder durch schwaches Anwärmen gelöst und diesmal bei 13,5° hingestellt.

Olivenöl I und II blieben bei 13,5° vollkommen klar, wogegen Olivenöl III eine ganz geringe Trübung zeigte. Bei zwei weiteren Olivenölen wurde das Auftreten der Trübung bei 13° bezw. zwischen 13 und 13,5° konstatiert.

Weiter wurden aus diesen 5 geprüften Olivenölen und aus 4 reinen Erdnußölen Mischungen mit 5% des letzteren hergestellt und geprüft. Dabei wurde, im wesentlichen den Angaben Mansfelds folgend, wie nachstehend geprüft:

Genau 1 ccm Öl wurde mit 5 ccm einer alkoholischen Kalilauge (80 g KoH in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst und mit 96 V.% Alkohol auf 1 Liter gebracht) in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkölbchen mit weitem Halse und 70 ccm langem Kühlrohr auf kochendem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt, wobei öfters umgeschüttelt wurde.

Hierauf wurde mit 1 ccm verdünnter Essigsäure (1 Vol. Eisessig — 2 Vol. Wasser) und sodann mit 50 ccm eines 70 V.% enthaltenden Alkohols versetzt, ½ ccm konz. Salzsäure hinzugegeben, tüchtig umgeschüttelt und in die Kühlflüssigkeit eingestellt.

Die 10 Mischungen wurden nun bei den Temperaturen 18°, 17,5, 17, 16,5° C. beobachtet. Das Ergebnis war folgendes:

Ölmischung	Olivenöl Nr.	Erdnußöl Nr.	Trübungspunkt des Olivenöles	Trübungstemperatur 18°	17,5°	17°	16,5°
I	O_I	E_I	13,0	–	–	–	+
II	O_I	E_{II}	13,0	–	–	+	+
III	O_I	E_{III}	13,0	–	+	+	+
IV	O_I	E_{IV}	13,0	–	–	+	+
V	O_{II}	E_{II}	13,0	–	+	+	+
VI	O_{II}	E_{III}	13,0	–	+	+	+
VII	O_{II}	E_{IV}	13,0	–	–	+	+
VIII	O_{III}	E_{III}	13,5	–	+	+	+
IX	O_{IV}	E_{IV}	13,0	–	—	+	+
X	O_V	E_{IV}	13,5	–	+	+	+

— = klare Flüssigkeit

\+ = Trübung.

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Angaben über eine neue Methode zum Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl.

An Methoden, die zum Nachweis von Erdnußöl dienen, fehlt es, wie oben gezeigt wurde, nicht. Das Prinzip, auf dem die einzelnen beruhen, ist schon anfangs klar gelegt. Bezüglich rascher und bequemer Ausführung und Genauigkeit differieren sie allerdings erheblich.

Am besten ausgearbeitet und mit den genauesten Ausführungsbestimmungen versehen sind in erster Linie die Methoden, die mit der Bleisalzäthertrennung arbeiten. Hier ist es besonders das Verfahren nach Tortelli und Ruggeri, das mit genauen Details für die Ausführung versehen ist. Zum Nachweis von 5% Erdnußöl ist nach den gemachten Erfahrungen die Methode nur dann geeignet, wenn man die abgeschiedenen festen Fettsäuren statt zweimal aus je 100 ccm 90%igen Alkohol nur einmal aus 100 ccm umkristallisiert bei 15° und den erhaltenen Rückstand noch 2—3 mal aus geringen Mengen 90%igen Alkohol. Auch empfiehlt es sich, mit größeren Mengen zu arbeiten (30—40 g).

Die gleichen Ergebnisse wie das Verfahren nach Tortelli und Ruggeri liefert das etwas umständlichere Verfahren nach De Negri und Fabris. Beimengungen von 5% Erdnußöl könnnen damit ebenfalls nur dann nachgewiesen werden, wenn die zum Umkristallisieren der festen Fettsäuren bestimmten Alkoholmengen bedeutend reduziert werden.

Etwas besser auf den Nachweis kleiner Mengen Erdnußöl zugeschnitten ist das Verfahren nach Kreis. Doch empfiehlt sich auch hier, größere Mengen Öls anzuwenden.

Etwas weniger umständlich sind die Verfahren, bei denen die Fettsäuren oder die fettsauren Salze direkt umkristallisiert werden.

Die quantitativen Bestimmungen nach diesem Prinzip sind allerdings noch umständlich genug, indem das Auswaschen bezw. Umkristallisieren noch ziemlich Arbeit verursacht. Mit den Verfahren nach Blarez und Bohrisch konnten 5% Erdnußöl nicht mehr nachgewiesen werden. Nach Petrin konnte bei Anwendung von 20 g Öl ein sicherer Nachweis geführt werden. Das quantitative Verfahren nach Bellier war mit 5 g Öl ausgeführt ohne Erfolg; mit 20 g Öl dagegen gelang der Nachweis.

Durch Festlegung der Kristallisationstemperatur auf genau 16° C. wurde es möglich, nach dem einfachen qualitativen Verfahren nach Mansfeld (modifizierte Belliersche Probe) 5% Erdnußöl im

Olivenöl rasch und sicher nachzuweisen. Bei dem letztgenannten Verfahren konnte beobachtet werden, welch bedeutende Rolle die Temperatur beim Auskristallisieren der Fettsäuren spielt. Es wurde daher im Folgenden versucht, diese Temperatur, die „kritische Lösungstemperatur", der Fettsäuren zu einem raschen, quantitativen Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl zu benützen.

Für das Ausarbeiten einer derartigen Methode sprachen folgende Überlegungen:

Wenn die Differenz der „kritischen Lösungstemperaturen" der Fettsäuren von reinem Erdnußöl und reinem Olivenöl genügend groß war und diese Temperaturen bei den einzelnen Ölen nur innerhalb enger Grenzen schwankten und wenn weiter diese Temperaturen im Verhältnis zum Gehalt an Erdnußöl standen, so war auf diese Art ein einfacher quantitativer Nachweis gegeben.

Weiter kam in Betracht, daß der nach den zeitraubenden quantitativen Methoden ermittelte Gehalt an Erdnußöl immer einem solchen von mittlerer Zusammensetzung entsprach. Bei abweichender Zusammensetzung konnte, trotzdem diese umständlichen Methoden genau durchgeführt wurden, sich eine Differenz von 5 – 10 % Erdnußöl ergaben. So fand z. B. Renard nach seiner Methode in mehreren Proben Erdnußöl einen Gehalt an Arachin- und Lignocerinsäure von 4,51 – 4,98 %, De Negri und Fabris einen solchen von 4,37 — 4,80 % und Tortelli und Ruggeri 4,30 – 5,4 %.

Bei den Versuchen, die nun angestellt wurden, handelte es sich darum, die Fettsäuren der Öle unter den gleichen Bedingungen in Lösung zu bringen, um dann als Variable die kritische Lösungstemperatur zu bestimmen.

1 ccm Öl wurde genau abgemessen, mit 5 ccm einer alkoholischen Kalilauge (80 g KoH in 80 g Wasser gelöst und mit Alkohol von 90 V.% auf 1 Liter aufgefüllt) in einem weithalsigen 150 ccm fassenden Erlenmeyerkölbchen verseift. Erwärmt wurde 15 Minuten lang auf kochendem Wasserbade, wobei ein paarmal umgeschüttelt wurde. Das Erlenmeyerkölbchen wurde mit einem 70 cm langen Kühlrohre versehen, um das Verdunsten des Alkohols zu verhindern. Sodann wurden 1,5 ccm einer verdünnten Essigsäure (1 Vol. Eisessig, 2 Vol. Wasser) und 50 ccm 70 %iger Alkohol hinzugegeben und gut umgeschüttelt. War die Lösung nicht klar, wie dies bei Zusätzen von über 16 % Erdnußöl bei ca. 18° Zimmertemperatur der Fall war, so wurde auf dem Wasserbade soweit angewärmt, daß die Trübung oder der Niederschlag beim Umschütteln verschwand und eine völlig klare Lösung entstand. Sodann wurde durch Abkühlen in der Luft oder in Wasser von 16° oder 10° unter Umschütteln mit einem Normalthermometer ungefähr der Punkt bestimmt, bei welchem eine Trübung der klaren Flüssigkeit einzutreten begann, hierauf durch Anwärmen und Umschütteln auf's Neue eine klare Lösung hergestellt und dieser Temperaturpunkt genauer ermittelt, wobei von etwa 5° oberhalb dieser Temperatur an vorsichtig ge-

kühlt wurde. Auf diese Art wurden noch 2 Ablesungen gemacht und diese 3 Temperaturen notiert.

Eine Reihe von Olivenölen und Erdnußölen auf diese Art geprüft ergab folgendes Resultat:

Olivenöle.

	Kritische Lösungstemperatur			Mittel	
Olivenöl I	13,0°	13,2°	13,5°	13,2	
„ II	12,8	13,2	13,1	12,9	
„ III	13,2	13,0	13,2	13,1	13,1
„ IV	13,0	13,2	13,2	13,1	
„ V	13,1	13,4	13,3	13,3	

Erdnußöle.

	Kritische Lösungstemperatur			Mittel	
Erdnußöl I	40,3°	40,5°	40,5°	40,4	
„ II	40,2	40,0	40,2	40,2	40,5
„ III	40,5	40,6	40,8	40,6	
„ IV	40,5	40,7	40,8	40,6	

Die kritische Lösungstemperatur der einzelnen Oliven- bezw. Erdnußöle differierte also nur um etwa 0,4°, wogegen der Unterschied zwischen Oliven- und Erdnußöl im Durchschnitt 27,4° beträgt.

Das Olivenöl III war bei Zimmertemperatur durch flockige Ausscheidungen stark getrübt, trotzdem gab es eine, dem Durchschnittswert entsprechende kritische Lösungstemperatur von 13,1°.

Eine weitere Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur der Fettsäuren für ein Gemisch von Olivenöl und Erdnußöl ergab folgende Mittelwerte:

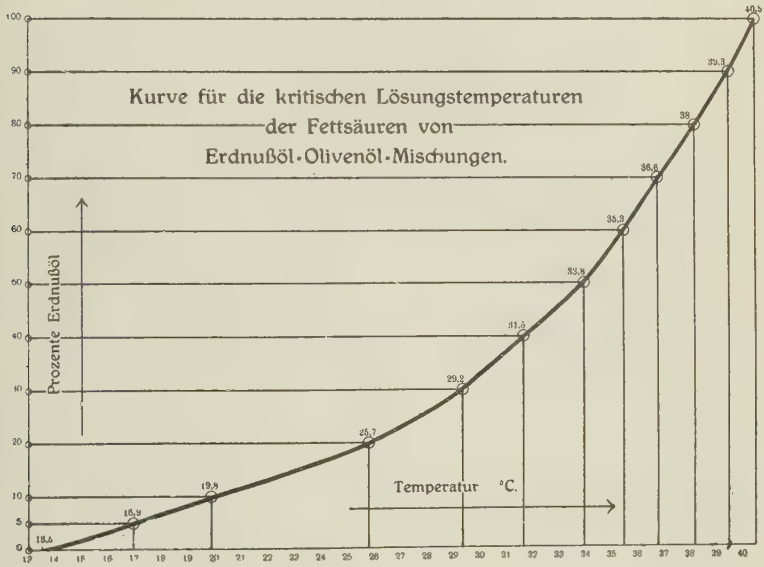
Erdnußölgehalt.	Kritische Temperatur.
0 %	13,5°
5	16,9
10	19,8
20	25,7
30	29,2
40	31,5
50	33,8
60	35,3
70	36,6
80	38
90	39,3
100	40,3

Die kritische Lösungstemperatur der Fettsäuren des Ölgemisches ergibt sich demnach nicht als das arithmetische Mittel aus den kritischen Lösungstemperaturen der Fettsäuren der Komponenten, sondern sie steigt bei zunehmendem Erdnußölgehalt immer langsamer an.

Nach Crismer (Bull. ass. Belg. chim.) ist die kritische Lösungstemperatur von Mischungen von Ölen annähernd das arithmetische Mittel der kritischen Lösungstemperaturen der Komponenten.

Nach Paulmjer (La Savonneric Marscillaise 1906. 6. No. 62) wären die kritischen Temperaturen der Fettsäuren bei Ölgemischen ebenfalls direkt proportional, dem Gehalt an den einzelnen Komponenten.

In unserem Falle trifft dies durchaus nicht zu. – Für den Nachweis kleiner Mengen von Erdnußöl ist die Tatsache, daß diese ein rasches Ansteigen der kritischen Lösungstemperatur bewirken, von Vorteil. Die Berechnung des Gehaltes an Erdnußöl aus der aufgefundenen kritischen Lösungstemperatur geschieht mit hinreichender Genauigkeit mit Hilfe der oben bestimmten Werte, auch können sie aus der graphischen Darstellung des Abhängigkeitsverhältnisses entnommen werden.



II.

Zur Kenntnis des Erdnußöles.

Über die Zusammensetzung des Erdnußöles.

Das Erdnußöl ist charakterisiert durch seinen Gehalt an hochschmelzenden Fettsäuren. Gößmann (Ann. 1855. 94. 230) hat von diesen die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$, Schmelzpunkt 74,5°, nachgewiesen; Kreiling (Ber. 21. 880) hat gezeigt, daß neben der Arachinsäure auch die Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$, Schmelzpunkt 80,5° im Erdnußöl vorkommt. Das von Kreiling untersuchte Erdnußöl enthielt etwa viermal soviel Lignocerinsäure wie Arachinsäure.

Renard (Ztsch. f. anal. Chemie. 1884. 23. 97) fand in mehreren Proben 4,51 – 4,98 % an Arachin-Lignocerinsäuregemisch; De Negris und Fabris (Ztsch. f. anal. Chemie. 1894. 33. 352) 4,37 – 4,80 %.

Palmitinsäure, welche nach Caldwell (Ann. 101. 97) im Erdnußöl vorkommen soll, konnte von Kreiling (l. c.) nicht nachgewiesen werden.

Hehner und Mitchell fanden in einer Probe Erdnußöl (The Analyst 1896. 328) 7 % Stearinsäurekristalle vom Schmelzpunkt 67°. Nach den Angaben, die über die Gewinnung dieser Stearinsäure gemacht sind, zu schließen, ist es wahrscheinlich, daß diese mit Arachin-Lignocerinsäuregemisch verunreinigt war.

Von den flüssigen Fettsäuren glauben Gößmann und Scheven (Ann. 94. 230) sowie Schröder (Ann. 143. 22) die Hypogaeasäure $C_{16}H_{30}O_2$ nachgewiesen zu haben. Schön (Ber. 1888. 21. 878) konnte im Gegensatz dazu keine Hypogaeasäure im Erdnußöl nachweisen. Hazura (Monatsh. f. Chem. 1889. 10. 242) hält das Vorkommen von Hypogaeasäure neben Ölsäure für wahrscheinlich; für diese Ansicht spricht auch die Tatsache, daß die synthetisch hergestellte Hypogaeasäure in ihren Eigenschaften mit der von Gößmann und Scheven und auch von Schröder aufgefundenen natürlichen übereinstimmt. Hazura und Grüßner konnten außerdem noch die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im Erdnußöl nachweisen. Farnsteiner gelang es, 6 % Linolsäure aus Erdnußöl zu isolieren.

Prüfung von Erdnußölen auf Sesamölzusatz mittels der Reaktionen nach Boudouin und Soltsien.

Eine charakteristische Farbenreaktion für das Erdnußöl ist, wie bereits oben erwähnt, nicht bekannt. Bei der Ausführung der Boudouinschen Reaktion zeigen Erdnußöle häufig einen Gehalt an Sesamöl. Eine geringfügige Beimengung von diesem ist jedenfalls

eine zufällige, verursacht durch die Benützung der gleichen Preßtücher. Von 4 garantiert reinen Erdnußölen des Handels gaben 3 die Boudouinsche Reaktion, das 4. gab sie nicht. Die Reaktion wurde ausgeführt wie folgt: 5 ccm Öl werden mit 0,2 ccm alkoholischer 1 %iger Furfurollösung geschüttelt, 10% rauchende Salzsäure hinzugesetzt und eine halbe Minute lang tüchtig geschüttelt. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Sesamöl tritt Rotfärbung auf.

Die drei Erdnußöle, welche die Boudouinsche Reaktion zeigten, gaben, wenn auch schwach, die Soltsiensche Reaktion, eine geringe, aber deutlich erkennbare schwach himbeerrote Färbung. Das vierte Erdnußöl blieb wie bei der Boudouinschen so auch bei der Ausführung der Soltsienschen Reaktion ungefärbt. Die Soltsiensche Reaktion wurde folgendermaßen durchgeführt: 2,5 ccm Öl werden mit 1 ccm Soltsienscher Lösung (5 Teile kristallisiertes Zinnchlorür mit 1 Teil rauchender Salzsäure verrieben, der Brei mittels Salzsäure gesättigt und nach dem Absetzen durch Asbest filtriert) versetzt, tüchtig umgeschüttelt, dann auf ein heißes Wasserbad gestellt, in welchem sich die Zinnchlorürlösung rasch absetzt.

Je nach dem Gehalt an Sesamöl ist die Mischung hell himbeerrot bis dunkel weinrot gefärbt. Bei sehr geringem Gehalt an Sesamöl kann nach wiederholtem Schütteln die anfängliche Färbung wieder verblassen.

Um den Prozentsatz der Beimengungen von Sesamöl in den untersuchten Erdnußölen ungefähr zu bestimmen, wurde zunächst ein Erdnußöl selbst gepreßt. Die Erdnüsse wurden von der Hülse und der Samenhaut befreit und in der hydraulischen Presse bei Zimmertemperatur bis 250 Atm. gepreßt. Das unfiltrierte Öl gab mit dem Soltsienschen Reagens eine dunkel braunrote Färbung. Das filtrierte Öl, das eine Jodzahl von 84,5 hatte, gab weder die Soltsiensche noch die Boudouinsche Reaktion. Nach Zusatz von 1 % Sesamöl trat nach Ausführung der Boudouinschen Reaktion eine starke Rotfärbung, bei der Soltsienschen Reaktion eine schwach himbeerrote Färbung auf, von gleicher Intensität wie bei den drei zuerst untersuchten Erdnußölen des Handels. Zu diesen wurde nun 1 % Sesamöl zugemischt, zu dem selbstgepreßten Erdnußöl 2 % und nun mit diesen 4 Ölen die Soltsiensche Reaktion ausgeführt. In allen 4 Fällen trat eine himbeerrote Färbung von gleicher Intensität ein, die bedeutend stärker war als bei 1% Beimengung von Sesamöl.

Es können demnach die Beimengungen von Sesamöl zu den Erdnußölen, die eine schwache Soltsiensche Reaktion gaben, nur etwa 1% betragen und sind demnach als zufällige Verunreinigung anzusehen.

Wie die Versuche ergaben, können also Beimengungen von 1% Sesamöl im Erdnußöl sowohl mit der Boudouinschen als auch mit der Soltsienschen Reaktion nachgewiesen werden. Während die Boudouinsche Reaktion eine Färbung gibt, aus deren Intensität nicht auf den Prozentsatz einer Beimengung von Sesamöl geschlossen

werden kann, ergaben sich bei der Soltsienschen Reaktion Differenzen in der Nuance, die von Prozent zu Prozent deutlich erkennbar sind.

Herstellung der Äthylester des Erdnußöles und Destilation derselben im überhitzten Wasserdampfstrom.

Henriques (Ztsch. f. ang. Ch. 1898. 338) hat gezeigt, daß, wenn man ein Öl kurze Zeit mit einer zur Verseifung ungenügenden Menge alkoholischer Kalilauge schüttelt, und dann die Verseifung durch Verdünnen mit Wasser unterbricht, der größte Teil der Fettsäuren des Öles in die Äthylester übergegangen ist, die leicht zu reinigen sind. Er hat weiter nachgewiesen, daß die entstehenden Ester in ihrer Zusammensetzung vollständig den anwesenden Fettsäuren entsprechen.

Nach diesem Prinzip wurden die Äthylester des Erdnußöles gewonnen. 50 g des Öles wurden mit 250 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge geschüttelt, nach 15 Minuten Schütteln hatte sich keine homogene Masse gebildet, sondern es war noch ein beträchtlicher Teil unveränderten Öles vorhanden. Von dem Gemisch wurde eine Probe von 40,3 g (das ganze Gemisch betrug 212,5 g) genommen und sofort das unverbraucht gebliebene Kali mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert. Gleichzeitig wurde in der Hauptmenge durch Verdünnen mit Wasser die Verseifung unterbrochen. Von den der Probe entsprechenden 37,9 ccm $\frac{n}{2}$ angewendeter Kalilauge waren nur noch 3,1 ccm unverbraucht geblieben, also bereits 34,8 zur Verseifung verbraucht worden. Der Grund, warum die Veresterung nicht glatt vor sich gegangen war, lag jedenfalls in der zu geringen Konzentration des Alkohols der angewendeten Kalilauge. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes ergab 92 V.%.

Es wurde nun ein neuer Versuch unternommen und dabei zur Herstellung der $\frac{n}{2}$ Kalilauge 96%iger Alkohol verwendet. 50 g Erdnußöl wurden nun mit 200 ccm dieser Lauge geschüttelt; nach $2^1/_2$ Minuten war das Gemisch vollkommen homogen und klar. Von den 215,7 g der Gesamtmenge wurde eine Probe von 20 g herausgenommen und mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert; in der Hauptmenge die Verseifung mit Wasser unterbrochen.

Von den auf die Probe treffenden 18,5 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge waren unverbraucht geblieben: 14,7, zur Verseifung waren also verbraucht 3,8 ccm.

Die Hauptmenge wurde ebenfalls neutralisiert und mit der Probe zusammen in einen Scheidetrichter gebracht. Hier trat keine Scheidung der öligen Ester von der wässerigen Flüssigkeit ein, sondern es blieb die ganze Menge vollkommen emulgiert.

Es wurde nun ein Versuch in größerem Maßstabe unter-

nommen. 400 g Öl in 400 ccm Petroläther gelöst wurden mit 450 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge 4 Minuten lang geschüttelt und weiter genau wie oben verfahren. Eine Probe von 20 g des Gemisches (773 g) verbrauchte zur Neutralisation 3,7 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure, entsprechend 4 ccm unserer $\frac{n}{2}$ Kalilauge; von den auf die Probe treffenden 10,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge waren demnach bereits 6,4 ccm verbraucht.

Im Scheidetrichter trat diesmal eine glatte Schichtenbildung ein. Die Ester wurden zweimal mit Wasser gewaschen, der Petroläther abgedunstet und dann im Wasserdampfstrom bei 200—250° destilliert. Als halbfeste Produkte überzugehen begannen, wurde die Vorlage gewechselt.

Die übergetriebenen Ester wurden einstweilen zur weiteren Untersuchung zurückgestellt.

Bei der weiteren Destillation gingen schaumige weiße, sehr voluminöse Massen über, die beim Erwärmen sich in geringe ölige Anteile neben sehr großen Mengen Wassers zerlegen ließen. Nach 12 stündiger Destillation gingen diese Massen immer noch in großer Menge über. Als braune Anteile überzudestillieren begannen, wurde der Prozeß unterbrochen. Im Destillierkolben blieb ein dunkelbraun gefärbter Rückstand, der wie die zuletzt übergehenden Anteile stark nach Acroleïn roch. Von dem übergehenden Produkt wurden 4 Fraktionen aufgefangen. Bei mehrtägigem Stehen bei 25° schieden sich aus den schmalzartigen Massen kristallinische Blättchen ab. Proben davon wurden auf dem Tonteller isoliert und der Schmelzpunkt der weißen, schwach glänzenden Blättchen bestimmt.

Fraktion	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
I	51,5	51—50°
II	53	53—52
III	61,5	59—58
IV	62	56—55

Der Schmelzpunkt des Arachinsäureäthylesters beträgt 50° C., der des Lignocerinsäureesters 55°. Den erhaltenen Produkten mußten also freie Fettsäuren beigemengt sein. Um einige Anhaltspunkte über die Zusammensetzung dieser 4 Fraktionen zu gewinnen, wurden die Säurezahlen (Anzahl der Milligramm Kalihydrat, die zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren notwendig sind), ferner auch die Jodzahlen ermittelt. Die Säurezahlen, die weiter unten angegeben sind, zeigten, daß in diesen 4 Fraktionen eine große Menge freier Fettsäuren enthalten ist.

Die übergetriebenen flüssigen Ester hatten eine Säurezahl 8,19 entsprechend 4,11% Ölsäure; das ursprüngliche Öl eine solche von 7,75 entspr. 3,89 % Ölsäure. Eine einigermaßen beträchtliche Zersetzung unter Bildung von freien Fettsäuren war also im ersten Teil der Destillation nicht eingetreten.

Diese Ester wurden mit etwas Alkohol versetzt, mit einigen Tropfen Natronlauge und Phenolphtaleïn gut durchgeschüttelt, bis die rote Färbung nicht mehr verschwand, mit Wasser verdünnt

und die Ester abgehoben, sodann durch ein trockenes Filter filtriert, und im Kohlensäurestrom bei 120–140° getrocknet. Die Jodzahl der getrockneten Ester nach Hübl betrug 85,2. Das Ergebnis der Untersuchung ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

	g	Jodzahl	Säurezahl	% Ölsäure entspr.d.S.Z.
Ursprüngl. Öl	400	86,8	7,75	3,89
Hauptmenge der Ester, die flüssig übergingen	220	85,2	8,19	4,11
Nachprodukte				
Fr. I	15	79,7	108,0	54,28
Fr. II	25	80,9	129,9	65,29
Fr. III	25	88,7	196,6	98,8
Fr. IV	15	71,5	121,1	60,86

Mit den flüssigen Estern vorgenommene Kristallisationsversuche aus Alkohol, Äther, Aceton, Benzol gaben weniger gute Resultate als die mit den freien Fettsäuren angestellten; es wurden daher diese und nicht die Ester zur weiteren Untersuchung benützt.

Fraktionierte Destillation der Fettsäuren des Erdnußöles im überhitzten Wasserdampf.

Von den Fettsäuren wurde eine größere Menge in der üblichen Weise hergestellt. (Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Abdampfen des Alkohols, Zersetzen mit Salzsäure, Waschen mit Wasser.) 58 g des rein weißen Produktes wurden bei 200–260° im Wasserdampfstrom destilliert und 4 Fraktionen des Destillats gesammelt.

Die ersten beiden Fraktionen waren ölig, wogegen die beiden letzten neben öligen Bestandteilen auch feste enthielten. Die 4 Fraktionen wurden auf Jodzahl nach Hübl und Löslichkeit in Alkohol geprüft.

Fraktion	g	Jodzahl	Löslichkeit in Alkohol
I 200–210°	12	92,4	leicht löslich
II 210—230	10	98,4	„ „
III 230–240	14	100,5	schwer löslich
IV 240–260	18	88,4	„ „

Im Destillierkolben blieb ein geringer, bräunlich gefärbter Rückstand. Es war also eine Fraktionierung bis zu einem gewissen Grade eingetreten. Die Jodzahl zeigte aber, daß die flüssigen Fettsäuren bei einer Trennung nach dieser Methode besonders störend wirken.

Es wurden daher weitere Versuche unternommen, bei denen die Fettsäuren aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Kristallisation der Fettsäuren aus Alkohol.

Um einen ungefähren Überblick über die Kristallisationsverhältnisse der Fettsäuren, besonders der hochschmelzenden, zu erhalten, wurde eine Probe von 32 g wiederholt, mit größeren Mengen 96 % igen Alkohol umkristallisiert und die erhaltenen Produkte auf Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt und unter dem Mikroskop untersucht.

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Gesamtfettsäuren	28 – 29	25 – 26 ° C.
I. Kristallisation aus 100 ccm 96 % Alkohol	69 – 69,5	67 – 66
II. „ „ 50 „ 96 „ „	74 – 74,5	72,5 – 72
III. „ „ 30 „ 96 „ „	75	73 – 72
IV. „ „ 25 „ 96 „ „	75,5	73 – 72,5
V. „ „ 25 „ 96 „ „	77	74 – 73
VI. „ „ 10 „ 96 „ „	78,5	76 – 75
VII. „ „ 10 „ 96 „ „	79	76 – 75
VIII. „ „ 10 „ 96 „ „	79,5	76,5 – 76

Eine Probe der ersten Kristallisation aus absolutem Alkohol unter dem Mikroskop auskristallisieren gelassen, zeigte neben kleinen, feinen Nädelchen (Lignocerinsäure) sternförmige und eisblumenförmige Gebilde (Stearinsäure); beim weiteren Erstarren der Probe verschwanden diese charakteristischen Formen mehr und mehr und es entstanden moosartige Gebilde.

Die übrigen Kristallisationen in gleicher Weise geprüft, zeigten ähnliche Bilder. Immer traten am Anfang die charakteristischen kurzen, feinen Nädelchen der Lignocerinsäure hervor; je höher der Schmelzpunkt der Kristallisation war, um so massiger traten sie auf.

Das Filtrat der zweiten Kristallisation zeigte beim Verdunsten unter dem Mikroskop neben uncharakteristischen Formen, deutlich die großen gebogenen Nadeln der Stearinsäure, die sich teilweise in Sternen und eisblumenartigen Gebilden anordneten. Ein Vergleichspräparat aus reiner Stearinsäure hergestellt, zeigte ganz die gleichen Formen; eines aus reiner Palmitinsäure ergab uncharakteristische, moosartig gruppierte Blättchen.

Das Filtrat der III. Kristallisation gab zunächst wieder die Nädelchen der Lignocerinsäure, diese wurden undeutlich und im weiteren Verlaufe kristallisierten größere und kleinere sternförmige Gebilde, mit dicken gebogenen, unregelmäßig begrenzten Strahlen.

Die Formen sahen aus, als wenn die Stearinsäurekristalle von anderen umwachsen wären, was auch den Verhältnissen, unter denen sie kristallisierten, entsprach. Im Folgenden wurde eine genauere Trennung der Fettsäuren nach der Bleisalzäthermethode vorgenommen.

Trennung der Fettsäuren des Erdnußöles nach der Bleisalzäthermethode.

Verseift wurden 7,320 g reines Erdnußöl mit 100 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, mit 50 ccm 50 %iger Salzsäure angesäuert und mit Phenolphtalein und $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge neutralisiert, mit 60 ccm 10 %iger Bleiacetatlösung und 300 ccm heißem Wasser gefällt, die Bleiseifen dreimal mit ca. 300 ccm Wasser gewaschen, mit Filtrierpapier von anhängenden Wassertropfen befreit, mit 300 ccm Äther auf dem Wasserbade erwärmt, sodann filtriert und 4mal mit 50 ccm Äther nachgewaschen, die ätherische Lösung mit 60 ccm 25 %iger Salzsäure zerlegt und noch viermal mit je 30 ccm Wasser gewaschen.

Gewinnung der flüssigen Fettsäuren. Die Hauptmenge des Äthers wurde abdestilliert, der Rest im Kohlensäurestrom auf dem kochenden Wasserbade entfernt. Die flüssigen Fettsäuren blieben als ein gelbliches Öl zurück, von dem die Jodzahl nach Hübl und die Neutralisationszahl (in gleicher Weise wie die Verseifungszahl) bestimmt wurden.

Gewinnung der festen Fettsäuren. Aus den unlöslichen Bleiseifen wurden mit 100 ccm Äther und 50 ccm 25 %iger Salzsäure die festen Fettsäuren isoliert; der Äther wurde abdestilliert und zum Schluß eine Stunde lang im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Die so erhaltenen festen Fettsäuren waren noch schwach gelblich gefärbt (Verunreinigung mit flüssigen Fettsäuren). Sie hatten eine Jodzahl nach Hübl von 5,2. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus ca. 20 ccm 65 %igen Alkohol entstand ein fast farbloses Produkt, bei nochmaligem Umkristallisieren aus der gleichen Menge dieses Alkohols entstand ein rein weißes Produkt von der Jodzahl 0, es war dieses also frei von ungesättigten Fettsäuren.

Die Untersuchung der einzelnen Anteile ergibt die folgende Übersicht.

	g	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Jodzahl	Verseifungs- bezw. Neutralisations-Zahl
Erdnußöl	7,320		2°	86,8	189,5
Gesamtfettsäuren	ca. 6,8	27 – 29	26 – 27	92,6	199,2
Feste Fettsäuren vor d. Umkristallisieren	ca. 1,1	54 – 57	53,5 – 48	5,2	
3 mal umkristallisiert		56,5—57	55,5 – 53	0	
Flüssige Fettsäuren	5,5			99,3	203,3

Die dreimal aus 65 %igem Alkohol umkristallisierten festen Fettsäuren, die frei von ungesättigten Fettsäuren waren, wie die Jodzahl ergab, hatten einen Schmelzpunkt von 56—57,5. Dieser niedrige Schmelzpunkt (die Schmelzpunkte von Palmitin- und Stearinsäuregemischen schwanken zwischen 55,1 und 69,2°) ist nur dann erklärlich, wenn außer den hochschmelzenden Säuren (Lignocerinsäure 80,5°, Arachinsäure 74,5°, Stearinsäure 69,2°) noch eine gesättigte Fettsäure mit niederem Schmelzpunkt in größerer Menge vorhanden ist. Die Angabe Caldwells (An. 101. 97), daß Palmitinsäure im Erdnußöl vorkommt (im Gegensatz zu Kreiling Ber. 21. 880, der das Vorkommen von Palmitinsäure im Erdnußöl in Abrede stellt), gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit. Die hohe Neutralisationszahl 203,3 der flüssigen Fettsäuren deutet darauf hin, daß außer den im Erdnußöl sicher nachgewiesenen ungesättigten Fettsäuren: Ölsäure und Linolsäure noch eine solche mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen vorhanden ist.

Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	198,9	Neutralisationszahl
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	200	„
Hypogaeasäure	$C_{16}H_{30}O_2$	220,8	„

Es spricht also die Neutralisationszahl für die Anwesenheit von Hypogaeasäure, die von Gößmann und Scheven (An. 94. 230), sowie von Schröder (Ibid 143. 22) im Gegensatz zu Schön (Ber. 1888. 217. 78) nachgewiesen werden konnte. Es wäre indessen auch noch in Erwägung zu ziehen, ob nicht eine Beimengung von Palmitinsäure, ev. im Verein mit einer teilweisen Zersetzung, die trotz vorsichtiger Behandlung eingetreten sein könnte, diese hohe Neutralisationszahl verursachen könnten.

Eine weitere Untersuchung der Fettsäuren, um genauere Anhaltspunkte für das Vorhandensein der beiden strittigen Fettsäuren: Palmitinsäure und Hypogaeasäure zu erhalten, wurde nicht unternommen, da die für die Kristallisationsversuche günstige Winterkälte benützt werden sollte, um die festen Glyceride im Erdnußöl zu gewinnen.

Versuche, die festen Anteile im Erdnußöl zu gewinnen.

Eine Probe von Erdnußöl wurde in Eiswasser eingestellt. Bei 3,5° begann das Öl sich zu trüben; die anfänglich perlmutterglänzenden Schlüren wurden zwischen 3 und 2° intensiver, bei einigem Stehen bei 0° entstand in dem Öl eine ziemlich beträchtliche flockige Ausscheidung. Es wurde über Nacht in Eispackung stehen gelassen, am anderen Morgen zeigte sich ein beträchtlicher flockiger Niederschlag. Bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur blieb noch eine geringe flockige Ausscheidung zurück. Einige dieser festen Partikel wurden herausgefischt und zusammen mit dem anhaftenden Öl unter dem Mikroskop angesehen. Es zeigten sich

moosartige Aggregate, die beim Erwärmen in teils rundliche, teils eckige Partikel zerfielen und nach und nach schmolzen.

Mit einer größeren Menge Öl wurde nun versucht, diese festen Anteile durch Filtration zu gewinnen.

Benützt wurde eine Kupfernutsche mit Rührwerk, die vollständig mit Eispackung umgeben war. Den Filterboden bildete ein Messingdrahtnetz, über das Kolierleinen und Filtrierpapier gespannt waren. Anfangs wurde schwach gesaugt; es filtrierte nur langsam etwas trübes Öl hindurch, allmählich wurde stärker gesaugt, das abfiltrierte Öl wurde klar. Nach 30stündigem Absaugen, als fast nichts mehr durch die Nutsche ging, wurde mit dem Filtrieren aufgehört.

Der Rückstand in der Nutsche hatte bei 0° schmalzartige Konsistenz, bei Zimmertemperatur verflüssigte er sich zum Teil und ließ bei längerem Stehen einen flockigen Anteil ungelöst. Der flüssige Anteil wurde abdekandiert, sodann auf einer gewöhnlichen Nutsche der Rückstand gesammelt. Bei längerem Absaugen hinterblieben ca. 2 g eines schmalzartigen, schwach gelblich gefärbten Rückstandes. Von den sämtlichen Anteilen wurden die Jodzahlen nach Hübl bestimmt. Es ergab sich folgendes Resultat:

Erdnußöl angewendet: 450 ccm J. Z. 86,8

Abgesaugt in der Kupfernutsche ca. 180 ccm J. Z. 87,7 (Filtrat I)	Rückstand in der Kupfernutsche ca. 290 ccm J. Z. 87,0	
	Abdekantiertes Öl ca. 220 ccm J. Z. 87,3 (Filtrat II)	Rückstand auf der Porzellannutsche getrennt
		Abgesaugtes Öl ca. 60 ccm J. Z. 86,2 (Filtrat III) — Rückstand ca. 2 g J. Z. 85,2

Die erhaltenen 3 Filtrate wurden weiter bezüglich der Konsistenzverhältnisse geprüft.

	Beginn des Erstarrens	Völlige Lösung
Filtrat I	2°	7°
„ II	5°	12°
„ III	5–6°	12–13°
Rückstand	20°	25–60°

Eine Gewinnung der festen Anteile des Öles auf diese Art gelingt demnach nur in ganz unvollkommener Weise; wie die Jodzahlen zeigen, ist außerdem auch nur eine ganz unbedeutende Differenzierung eingetreten, sodaß auf diesem Wege eine eingehende Trennung nicht zu erreichen ist. Im Folgenden wurde versucht, unter Anwendung von Lösungsmitteln eine solche zu erreichen.

Über die Löslichkeit von Erdnußöl in einem Gemisch von Äther und Alkohol.

Bei der Prüfung der Löslichkeit des Erdnußöles in Äther konnte nachgewiesen werden, daß Erdnußöl mit Äther bei Zimmertemperatur in jedem Verhältnis mischbar ist. Aus diesen Lösungen konnte das Erdnußöl auf Zusatz von Alkohol ausgefällt werden oder nicht, je nach der Menge des angewendeten Äthers. So wurden z. B. die folgenden Werte erhalten:

Zimmertemperatur ca. 18°	1 ccm Erdnußöl in ccm Äther	Ausfällbar durch ccm Alkohol
	12,5	nicht ausfällbar
	11,5	„ „
	11	„ „
	10	41
	10	45
	9	28
	9	30

Es lag nahe, anzunehmen, daß bei gleicher Menge Öl und Äther gleiche Mengen Alkohol zur Ausfällung notwendig wären. Da diese letzteren aber ziemlich differierten, so lag die Ursache hierfür jedenfalls in Temperaturschwankungen. Es wurde versucht, die Temperatur möglichst konstant zu halten. Die zum Ausfällen notwendigen Alkoholmengen mußten dann — sonst ganz gleiche Bedingungen vorausgesetzt — die gleichen sein.

Es konnte gezeigt werden, daß bei genauer Einhaltung der Temperatur diese Menge eine Konstante vorstellt.

Äther und Alkohol wurden in Wasser von 17° C genau temperiert. Die Bürette, aus welcher der Alkohol zufließen gelassen wurde, wurde mit einem Kühlmantel umgeben, der mit Wasser von 17° gefüllt war. Der Kolben, in dem sich die auszufällende Lösung befand, wurde während des Titrierens in Wasser von 17° geschüttelt. Die Titration wurde möglichst beschleunigt, um ein Verdunsten des Äthers zu verhindern. Es wurde Alkohol zufließen lassen, bis die entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr verschwand. Es ergab sich:

1 ccm Erdnußöl in 9 ccm Äther wird bei 17° C ausgefällt durch 27,6 27,5 27,6 ccm Alkohol (96 %).

Es war von Interesse zu untersuchen, ob sich vielleicht auf diese Art ein einfacher Nachweis von Erdnußöl im Olivenöl führen ließe.

Reines Olivenöl war bei 17,5° in 10 ccm Äther gelöst nicht mehr fällbar; während Erdnußöl unter denselben Verhältnissen durch etwa 45 ccm Alkohol ausfällbar war; bei Anwendung von 9 ccm Äther war das Olivenöl mit Alkohol fällbar. Bei genauerer Ausführung ergab sich:

1 ccm Olivenöl in 9 ccm Äther ist ausfällbar bei 18° C mit 36 ccm Alkohol, Erdnußöl unter den gleichen Verhältnissen

mit 27,8 ccm. Diese Differenz 8,2 ccm war zwar nicht allzugroß, konnte aber eventuell benützt werden, um einen quantitativen Nachweis von Erdnußöl in damit verfälschten Olivenölen zu führen.

Zunächst aber mußte festgestellt werden, in wieweit Erdnußöle, bezw. Olivenöle in ihrer Löslichkeit schwankten.

	Zur Ausfällung sind notwendig ccm Alkohol	
Erdnußöl a	26,1	
„ b	27,7	1,6
Olivenöl	32,4	
Dasselbe mit 10% Erdnußöl	31,5	0,9

Demnach ist die Differenz in der Löslichkeit der Öle so beträchtlich, daß sie zwischen 2 Erdnußölen größer ist, als zwischen einem reinen Olivenöl und demselben Öl, wenn dieses mit 10% Erdnußöl versetzt ist. Ein quantitativer Nachweis ist also auf diesem Wege nicht möglich.

Um zu sehen, in wieweit die Löslichkeit der beiden Erdnußöle durch einen Gehalt an freien Fettsäuren beeinflußt wurde, bestimmte ich die Säurezahlen derselben.

Erdnußöl a	8,95 g	verbrauchten	10,1 $\frac{n}{10}$ KoH.	S. Z.:	6,34	6,33
	6,05 g	„	6,7 „	„ „	6,32	
b	7,70 g	„	6,6 „	„ „	4,81	4,80
	6,45 g	„	5,5 „	„ „	4,79	

Die Säurezahlen der beiden Erdnußöle liegen nahe beisammen. Diejenige für das Öl a mit der geringeren Löslichkeit ist sogar etwas größer als die des leichter löslichen Öles b. Es ist also nicht der Gehalt an freien Fettsäuren, sondern die verschiedene Zusammensetzung der beiden Öle, die einen so großen Löslichkeitsunterschied bedingt.

Kristallisation von Erdnußöl aus einem Gemisch von Alkohol und Äther.

Es wurden weitere Versuche über die Löslichkeit von Erdnußöl in einem Gemisch von Alkohol und Äther unternommen. 1 ccm Öl wurde in einer bestimmten Menge Äther und Alkohol zur Lösung gebracht und beobachtet, welche Lösungen bei 20° C bezw. −2° C sich entmischten.

	Äther ccm	Alkohol ccm	
+ 20°	1	1	Entmischung
	2	1	.....
	2	2	.....
	2	3	Entmischung
	3	3	.....
	3	4	.....
	3	5	Entmischung
	4	4	.....
− 2°	2	2	Entmischung
	3	3	Entmischung
	4	4	.....
	5		

Die Lösung von 1 ccm Erdnußöl in 2 ccm Alkohol und 2 ccm Äther war bei Zimmertemperatur (18° C) vollkommen klar. Als sie unter der Wasserleitung auf 14° abgekühlt wurde, zeigte sich am Boden eine starke wolkige Trübung, die bei kurzem Umschütteln (nach 1 Sekunde) sofort wieder verschwand; die Lösung war dann wieder vollkommen klar. Ließ man nun wieder ein paar Tropfen des Wasserleitungswassers (10° C) auf die Außenwand des Reagierzylinders fließen, in dem sich die Lösung befand, so genügte diese geringe Abkühlung, um eine wolkige Trübung an dieser Stelle hervorzurufen.

Weiter wurden je ½ ccm Erdnußöl einmal in 125 ccm Alkohol, dann in 40 ccm Alkohol gelöst. Letztere Lösung begann sich bei Zimmertemperatur zu trüben, erstere war bei 19° noch klar. Diese, sowie eine weitere Lösung von 1 ccm Erdnußöl in 9 ccm Äther und 30 ccm Alkohol wurden über Nacht bei −2 bis 0° stehen gelassen; in beiden Fällen zeigte sich am anderen Tage am Boden eine flockig gallertartige Ausscheidung.

Um größere Mengen dieses Produktes zu erhalten, wurden 50 ccm Öl mit 500 ccm Äther und 1500 ccm Alkohol gelöst und bei Winterkälte ca. −2° C auskristallisieren lassen. Die gallertartige Ausscheidung wurde, nachdem vorher die überstehende Lösung zum größten Teil abdekantiert war, in einem Scheidetrichter von dem Rest der Lösung getrennt. Der Rückstand wurde einer zweiten Kristallisation aus 120 ccm Äther und 400 ccm Alkohol in der gleichen Weise wie oben unterworfen.

Die erhaltene Ausscheidung zeigte schon festere Konsistenz; sie wurde wie oben von der Lösung getrennt und damit eine dritte Kristallisation aus 40 ccm Äther und 100 ccm Alkohol ausgeführt; das erhaltene Produkt abfiltriert mit 16 ccm Äther und 40 ccm Alkohol umkristallisiert, der neue Rückstand wieder mit 8 ccm Äther und 14 ccm Alkohol umkristallisiert usw.; im ganzen wurden 8 Kristallisationen hintereinander ausgeführt. Von der 3. Krystallisation an wurden Proben auf dem Tonteller abgepreßt (die niederen Kristallisationen unter Kühlung des Tontellers) und der Schmelzpunkt der Rückstände bestimmt; ebenso wurden die verschiedenen Kristallisationen unter dem Mikroskop beobachtet.

Mikroskopische Prüfung der einzelnen Kristallisationen: Eine Probe der 5. Kristallisation zeigte sternförmige Kriställchen mit sehr vielen feinen, langen haarförmigen Strahlen; beim Erwärmen trat Erweichung ein und es entstanden eigentümlich verästelte pilzmyceläbnliche Formen. Beim Verdunsten der Probe aus absolutem Alkohol ergaben sich dieselben Bilder; aus der Lösung wuchsen rasch eine große Menge wohlausgebildeter, mit vielen langen feinen Strahlen versehene Sterne.

Wurden die durch langsames Auskristallisieren aus absolutem Alkohol erhaltenen makroskopischen, radialstrahligen Kristallaggregate auf dem Objektträger zerdrückt, so zerfielen sie in eine Unmenge längerer und kürzerer haarfeiner Nadeln.

Die Kristallisationen 6, 7 und 8 zeigten die gleichen Formen und zwar in solcher Einheitlichkeit, daß man glauben konnte, es läge ein chemisch einheitliches Individuum vor.

Schmelzpunkte der einzelnen Kristallisationen.

2.	Kristallisation im Tonteller abgepreßt	20—21°
3.	„ „ „ „	26—27
4.	„ „ „ „	29
5.	„ „ „ „	31
6.	„ „ „ „	33—34
7.	„ ohne abzupressen geschmolzen	34—35
8.	„ „ „ „	34—35

Der bei 34—35° schmelzende Rückstand änderte auch durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äther, Aceton und Eisessig seinen Schmelzpunkt nicht. Es wurde daher angenommen, daß ein einheitliches Glycerid vorlag. Um dieses näher auf seine Zusammensetzung zu prüfen, mußte eine größere Menge des Glycerids hergestellt werden. Dabei wurde verfahren wie oben angegeben. Es wurden 4mal je 250 ccm Öl aus Alkoholäthergemisch 7—8 mal umkristallisiert, aus den Mutterlaugen durch Versetzen mit Alkohol und Abkühlen eine Nebenkristallisation gewonnen, die mit der Hauptkristallisation zusammen aufgearbeitet wurde. Aus den zweiten Mutterlaugen wurde das Alkoholäthergemisch durch Abdestillieren gewonnen und auf's Neue zur Kristallisation benützt.

Auf diese Art wurden aus im Ganzen ca. 1 kg Erdnußöl ca. 10 g des bei 34—35° schmelzenden Produktes erhalten. Dieses wurde einmal aus Äther umkristallisiert und im Kohlensäurestrom vom Äther befreit. Das erhaltene Produkt war rein weiß, talgartig, spröde. Nachdem Schmelzen erstarrte es zum Teil in kugeligen und warzenförmigen Aggregaten. Es hatte einen Schmelzpunkt von 34—35°.

Es wurde die Jodzahl nach Hübl und die Verseifungszahl bestimmt.

Die Bestimmung der Jodzahl ergab folgendes Resultat:

I. 0,4362 g absorbierten eine Jodmenge entsprechend 11,9 ccm Thiosulfatlösung (0,0125)

II. 0,4269 g „ „ „ „ 11,6 ccm

Nach I berechnet sich eine Jodzahl von 34,1
„ II „ „ „ „ „ 33,7 Mittel 33,9

Für die Verseifungszahl ergab sich:

I.) 1,8000 g brauchten zur Verseifung 11,9 ccm $\frac{n}{2}$ KoH (0,996)

II.) 2,1275 g „ „ „ 13,9 „ „

Nach I ergibt sich die Verseifungszahl 184,9
„ II „ „ „ „ 185,2 Mittel 184,5

Die Jodzahl 33,9 und die Verseifungszahl 184,5 entsprechen aber nicht einem reinen Glycerid.

Es wurde daher versucht, ob es nicht gelänge, durch Umkristallisieren aus einer sehr großen Menge Alkohol ein reines Produkt zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden ca. 4,5 g in 8 Liter 90%igem

Alkohol durch Erwärmen gelöst und bei Zimmertemperatur auskristallisieren gelassen. Die Bestimmung der Jodzahl ergab die gleichen Werte wie bei dem unumkristallisierten Produkt;

$$\begin{matrix}34{,}0\\33{,}6\end{matrix}\ \text{Mittel: } 33{,}8$$

Eine Probe von 1 g wurde 10mal aus Aceton umkristallisiert, der Schmelzpunkt stieg allmählich von 34 – 35° auf 37 – 38° C, der Erstarrungspunkt von 27—26° auf 30 – 32°. Da als Hauptkriterium für ein reines Glycerid gilt, daß Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sehr nahe beisammenliegen, so lag auch hier noch anscheinend ein Gemisch von Glyceriden vor.

Um einige Gramm dieses noch höher schmelzenden Produktes zu erhalten, hätten langwierige Kristallisationen mit großen Mengen Öles ausgeführt werden müssen und dann war es noch wahrscheinlich, daß in dem resultierenden Körper ein Gemenge von Glyceriden vorlag. Es wurde daher darauf verzichtet, das bei 37 – 38° schmelzende Produkt zu isolieren und versucht, einen näheren Einblick in die Zusammensetzung des bei 34 – 35° schmelzenden Gemisches zu gewinnen.

Untersuchung des bei 34 – 35° schmelzenden Glyceridgemisches.

Aus dem Gemisch wurden die Fettsäuren hergestellt, diese in feste und flüssige Fettsäuren zerlegt, erstere dann aus Alkohol wiederholt umkristallisiert.

Von den einzelnen Anteilen wurden die Jodzahl nach Hübl, die Verseifungs- bezw. Neutralisationszahl, sowie der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt bestimmt.

Die Abscheidung der Fettsäuren geschah, wie schon oben angegeben; 3,72 g des Glyceridgemisches wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift; die Fettsäuren mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, 3mal mit Wasser gewaschen, im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden so erhalten: 3,553 g Fettsäuren, entsprechend 95,4 % des Glyceridgemisches.

Die weitere Trennung der Fettsäuren geschah in der gleichen Weise, wie bei der Trennung der Gesamtfettsäuren im Erdnußöl nach Tortelli und Ruggeri.

Die erhaltenen ätherischen Lösungen der festen und der flüssigen Fettsäuren wurden im Kohlensäurestrom auf mäßig erhitztem Wasserbade getrocknet.

Im Folgenden ist das Ergebnis der Untersuchungen zusammengestellt.

Glyceridgemisch: 3,72 g	Jodzahl: 33,8 Verseifungszahl: 184,5 Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt): 34 – 35 (27 – 26)

Gesamtfettsäuren: 3,553 g entsprechend 95,4 %	Jodzahl: 34,9 Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt): 54—57 (55—53)
Feste Fettsäuren: 2,9902 g Gesamtfettsäuren geben 1,9396 g feste Fettsäuren, entsprechend 64,8 %	Jodzahl: 9,4 Neutralisationszahl: 189,6 Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt): 57—60 (56—55)
Flüssige Fettsäuren: 2,9902 g Gesamtfettsäuren geben 1,056 g flüssige Fettsäuren, entsprechend 34,3 %	Jodzahl: 101,9 Neutralisationszahl: 206,7

Ein Prozentgehalt von 95,4 Gesamtfettsäuren spricht dafür, daß das vorliegende Glyceridgemisch aus Triglyceriden besteht. Einer Verseifungszahl von 184,5 entspräche ein Triglycerid vom Molekulargewicht 913, einem Diglycerid von 609 und einem Monoglycerid von 304,4 Molekulargewicht. Für ein Triglycerid berechnet sich ein Prozentgehalt an Fettsäuren von 95,9, für ein Di- bezw. Monoglycerid ein solcher von 90,8 bezw. 75,8.

Die festen Fettsäuren, die 64,8 % der Gesamtfettsäuren ausmachen, wurden 10mal aus Alkohol umkristallisiert. Die ersten 6 Kristallisationen erfolgten aus 70 % igem Alkohol, die letzten 4 aus 95 % igem.

Die Schmelz- und Erstarrungspunkte stiegen wie folgt:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Ursprüngliche Fettsäuren	57—60	56—55° C
I. Krystallisation	63—64	60—59
II. „	67—68	64—63
III. „	67,5—68	67—66
IV. „	68—69	67,5—66,5
V. „	69,5—70	68—67
VI. „	71—72	69—68
VII. „	72—73	71—70
VIII. „	73—74	72,5—72
IX. „	73,5—74	72,5—72
X. „	74—74,5	72,5—72

Im Vergleich mit dem beim Umkristallisieren der Gesamtfettsäuren des Erdnußöles erhaltenen Höchstschmelzpunkt von 79,5° deutet der hier erreichte von 74—74,5 darauf hin, daß nicht eine Anreicherung der Lignocerinsäure erfolgt war, wie man hätte erwarten sollen, sondern daß im Gegenteil eine Verminderung derselben eingetreten war.

Aus dem Erdnußöl mit der Jodzahl 86,8 und der Verseifungszahl 189,5 und dem Erstarrungspunkt 1° wurde ein Glyceridgemisch isoliert mit der Jodzahl 33,8, der Verseifungszahl 184,5 und dem Schmelz- bezw. Erstarrungspunkt von 34—35° bezw. 27—26°. Das

Glyceridgemisch mußte, wie schon oben gezeigt wurde, der Hauptsache nach aus Triglyceriden bestehen. Dies entspricht der Tatsache, daß es bis jetzt nur einmal gelungen ist, aus einem natürlich vorkommenden Öl ein Diglycerid zu isolieren.

Das Glyceridgemisch enthält etwa $^2/_3$ feste und $^1/_3$ flüssige Fettsäuren.

Was die festen Fettsäuren anbelangt, so ist nicht, wie erwartet wurde, in dem isolierten Gemisch eine besonders starke Anreicherung der höchstschmelzenden Fettsäuren eingetreten. Dies zeigte sich schon oben beim Umkristallisieren der festen Fettsäuren und steht im Einklang mit der gefundenen Neutralisationszahl der festen Fettsäuren 189,6.

(Neutralisationszahlen: Lignocerinsäure 152,4, Arachinsäure 179,8, Stearinsäure 197,5, Palmitinsäure 219,1).

Die flüssigen Fettsäuren des Glyceridgemisches ergaben eine Neutralisationszahl von 206,7 (Hypogaeasäure 220,8, Ölsäure 198,9, Linolsäure 200,4), die gefundene Neutralisationszahl ist auffällig hoch. Sie deutet darauf hin, daß flüssige Fettsäuren mit weniger als 18 Kohlenstoffatomen anwesend sein müssen; sie würde also für die Anwesenheit der strittigen Hypogaeasäure sprechen. Doch wäre es auch möglich, daß eine geringe Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren – trotz vorsichtiger Behandlung – ev. im Verein mit einer Beimengung von Palmitinsäure der Grund dieser hohen Verseifungszahl ist. Die Jodzahl 101,9 (Ölsäure 90, Hypogaeasäure 99,8, Linolsäure 181) zeigt an, daß außer Ölsäure noch eine stärker ungesättigte Fettsäure im Glyceridgemisch vorhanden sein muß, jedenfalls die im Erdnußöl bereits nachgewiesene Linolsäure.

Welches Glycerid die Hauptmenge des Gemisches ausmacht, läßt sich nicht angeben. Am besten entspricht nach den festgestellten Tatsachen ein gemischtes Triglycerid der Arachin-, Stearin- und Ölsäure.

$$C_3H_5 \left\{ \begin{array}{lll} C_{20} & H_{39} & O_2 \\ C_{18} & H_{35} & O_2 \\ C_{18} & H_{33} & O_2 \end{array} \right.$$

Für dieses gemischte Glycerid berechnet sich eine Verseifungszahl 183,3 (Gefunden: 184,5), eine Jodzahl 27,6 (Gefunden: 33,8), eine Verseifungszahl der festen Fettsäuren von 188,5 (Gefunden: 189,6), eine Verseifungszahl der flüssigen Fettsäuren 199 (Gefunden: 206,7) und eine Jodzahl 90 (Gefunden: 101,1); für die Gesamtfettsäuren im Prozentgehalt von 95,8 (Gefunden 95,4), für die festen Fettsäuren ein Prozentgehalt der Gesamtfettsäuren von 68,0 (Gefunden: 64,8), für die flüssigen Fettsäuren ein solcher von 32,0 (Gefunden: 34,9).

Eine stärkere Verunreinigung mit linolsäurehaltigem Glycerid würde die abweichende Jodzahl des Glycerids, sowie diejenige der flüssigen Fettsäuren plausibel machen. Die ziemlich beträchtliche Differenz in der Neutralisationszahl der flüssigen Fettsäuren ließe sich durch geringe Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren im Verein mit Verunreinigung durch Palmitinsäure erklären.

Auffällig ist die Abwesenheit größerer Mengen von Lignocerinsäure, diese muß demnach zum größten Teil in der Form leichter löslicher Glyceride bereits abgeschieden sein.

Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß in dem isolierten Glyceridgemisch eine Reihe von Glyceriden mit ziemlich der gleichen Löslichkeit vorhanden ist, die schwer von einander zu trennen sind und in ihrer Gesamtheit die für das oben angegebene Glycerid bestimmten Konstanten annähernd besitzen.

Jedenfalls ist es aber sicher, daß gemischte Glyceride, die nur gesättigte Fettsäuren im Molekül enthalten, nicht, oder nur in ganz untergeordneter Menge anwesend sind. Die niedrigst schmelzenden Glyceride der in Betracht kommenden festen Fettsäuren Tripalmitin, Dipalmitostearin und Palmitodistearin haben einen Schmelzpunkt von 64° bezw. 63° und 58° C. Bei dem isolierten Glyceridgemisch konnte der Schmelzpunkt durch 10maliges Umkristallisieren aus Aceton nur auf 37—38° C gebracht worden. Viel weniger noch können die bedeutend höher schmelzenden Glyceride der Arachin- und der Lignocerinsäure in einigermaßen beträchtlicher Menge vorkommen. Schon Holde (Ber. 1902 II 1421) wies darauf hin, daß nur die Gegenwart von gemischten Glyceriden den niederen Erstarrungspunkt der flüssigen Öle bei hohem Gehalt an hochschmelzenden Fettsäuren bedingen könne. Es hat dies speziell für das Olivenöl gezeigt. In unserem Falle ist diese Tatsache noch viel auffallender. Ein Öl mit einem Gehalt von mindestens 15% festen Fettsäuren, davon etwa $^1/_3$ Arachin- und Lignocerinsäure, mit den Schmelzpunkten 74,5 bezw. 80,5 hat einen Erstarrungspunkt von 1° C. Die oben angestellten Betrachtungen führten zu dem Schlusse, daß einfache oder gemischte Glyceride der gesättigten Fettsäuren — wenn überhaupt — so nur in ganz untergeordneten Mengen im Erdnußöl vorkommen können. Um diese Folgerung zu erhärten, wurden in 50 g Erdnußöl 2 g Stearinpreßlinge, die außer ölsäurehaltigen Glyceriden noch Glyceride der Palmitin- und der Stearinsäure enthalten, gelöst. Die Lösung, die 4% der Preßlinge enthielt, trübte sich bei Zimmertemperatur. Durch 4maliges Umkristallisieren aus Äther konnte aus diesem Gemisch bereits ein Produkt vom Schmelzpunkt 56,5° erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Stearinpreßlinge betrug 57°.

Es liegen anscheinend bei den Glyceriden der flüssigen Öle, speziell des Erdnußöles ähnliche Verhältnisse vor, wie bei denen der festen Fette. Wie Bömer (Ztsch. f. Unt. d. Nah. u. Gen. 1909, 353) nachwies, ist die Trennung der im Hammeltalg vorhandenen Glyceride der gesättigten Fettsäuren von einander äußerst schwierig. Es konnten in diesem Falle nur durch oft wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren Dipalmitostearin (Schmelzpunkt 57,3) und Palmitodistearin (Schmelzpunkt 63) nachgewiesen werden. Bei den hochschmelzenden Glyceriden des Erdnußöles, die wie oben ausgeführt als gemischte Gyceride anzusehen sind und zwar als solche, die feste und flüssige Fettsäuren neben einander im Molekül ent-

halten, ist nach den gemachten Erfahrungen eine Trennung ebenfalls sehr schwierig.

Wieweit durch Umkristallisieren eine Differenzierung erreicht wurde, zeigt am besten die nachfolgende Gegenüberstellung. Es sind dort das Erdnußöl und das daraus durch 8—10maliges Umkristallisieren aus Alkoholäthergemisch in einer Ausbeute von ca. 1 % gewonnene Glyceridgemisch mit einander verglichen.

	Gehalt an Gesamtfettsäuren	Jodzahl der	Feste Fettsäuren	Flüssige Fettsäuren
Erdnußöl	ca. 95 %	92,6 %	ca. 16 %	ca. 80 %
Glyceridgemisch	95,4	—	64,8	34,3

	Jodzahl	Verseifungs- bezw. Neutralisationszahl	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
Erdnußöl	86,8	189,5	—	1 °
Glyceridgemisch	33,8	184,5	34—35	27—26
Feste Fettsäuren des Erdnußöles	5,2	—	54—57	53,5—48
Feste Fetts. des Glyceridgemisch.	3,4	189,6	57—60	56—53
Flüssige Fetts. des Erdnußöles	99,3	203,3	—	—
Flüssige Fetts.d. Glyceridgem.	101,9	206,7	—	—

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende:

1. Es wurde gezeigt, daß noch 5 % Erdnußöl im Olivenöl mit Sicherheit nachweisbar sind.

2. Einfach und bequem erfolgt der Nachweis im Olivenöl bis zu 5 % Beimengung herab nach der Probe von Bellier oder Mansfeld, wobei jedoch beim Auskristallisieren der Fettsäuren nicht wie angegeben eine Temperatur von 17—19 ° C bezw. 16—19 °, sondern genau von 16 ° C eingehalten werden muß.

3. Noch rascher läßt sich durch Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur der Fettsäuren ein Gehalt von noch 5 % Erdnußöl nachweisen, wenn man nach der neu angegebenen Methode verfährt.

4. Nach dieser Methode ist auch eine höchst einfache quantitative Bestimmung des Erdnußölgehaltes möglich, wobei die Genauigkeit der bisher angegebenen umständlichen quantitativen Bestimmungen erreicht wird.

5. Für die Anwesenheit von Stearinsäure und Palmitinsäure (das Vorkommen dieser ist strittig) wurden durch die Bestimmung von Schmelzpunkten und durch mikroskopische Untersuchung Anhaltspunkte gefunden.

6. Für das Vorkommen von Hypogaeasäure konnten keine genügenden Argumente erbracht werden.

7. Die Löslichkeit der verschiedenen Erdnußöle in einem Gemisch von Alkohol-Äther kann beträchtlich differieren; die Ursache hierfür ist nicht allein in dem Gehalt an freien Fettsäuren zu suchen, sondern vor allem auch in einer Verschiedenheit der Zusammensetzung.

8. Die Trennung der hochschmelzenden Glyceride des Erdnußöles ist sehr schwierig. Es gelang aus dem Erdnußöl ein hochschmelzendes Glyceridgemisch (34—35° C) zu isolieren, das aus gemischten Triglyceriden besteht.

9. Glyceride, sowohl einfache als gemischte, die ausschließlich gesättigte Fettsäuren enthalten, können, wenn sie überhaupt im Erdnußöl vorkommen, nur in ganz untergeordneter Menge anwesend sein.